



دانشکده بهداشت

پایان نامه

جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد در رشته مهندسی بهداشت محیط

عنوان :

بررسی کارایی ازن زنی کاتالیزوری برای حذف هیومیک اسید از محلول‌های آبی در
حضور خاک سبز و قرمز محلی

استاد راهنما :

دکتر صادق حضرتی

نگارنده :

حسین عبدالله‌زاده

شماره ثبت پایان نامه :

۲/۹۴۰۲

تاریخ ثبت پایان نامه:

۱۳۹۴/۵/۷

تاریخ دفاع پایان نامه

۱۳۹۵/۶/۲۰

4



پایان نامه

جهت اخذ مدرک کارشناسی ارشد در رشته مهندسی بهداشت محیط

عنوان: بررسی کارایی ازن زنی کاتالیزوری برای حذف هیومیک اسید از محلول‌های آبی در حضور خاک سبز و قرمز

محلی

محل انجام پژوهش: آزمایشگاه شیمی و میکروبیولوژی محیط

نگارنده: حسین عبدالله زاده

استاد راهنما: دکتر صادق حضرتی

استاد مشاور: مهندس مهدی فضل زاده

شماره پایان نامه: ۲/۹۴۰۲

تاریخ تصویب پایان نامه: ۱۳۹۴/۵/۷

تاریخ دفاع پایان نامه: ۱۳۹۵/۶/۲۰

هزینه این پایان نامه از محل اعتبار طرح تحقیقاتی مصوب شماره ۲/۹۴۰۲ تأمین شده است و کلیه حقوق این پایان نامه برای معاونت پژوهشی دانشگاه علوم پزشکی اردبیل محفوظ است.

ماحصل آموخته‌هایم را تقدیم می‌کنم

به آنان که مهر آسمانی‌شان آرام بخش آلام
زمین‌ام است

به استوارترین تکیه گاهم، دستان
پرمهر پدرم

به سرسبزترین نگاه زندگی‌ام، چشمان
امید بخش مادرم

که هرچه آموختم در مکتب عشق شما
آموختم و هرچه بکوشم، قطره‌ای از دریای
بیکران مهربانیتان را سپاس نتوانم بگویم

امروز، هستی‌ام به امید شماست و فردا
کلید بهشتم به رضای شما

آوردی گران‌سنگ‌تر از این ارزان
نداشتم تا به خاک پایتان نثار کنم، باشد
که حاصل تلاشم نسیم گونه غبار خستگی‌تان
را بزدايد.

بوسه بر دستان پر مهرتان.

سپاس و تقدیر

به مصداق «من لم يشكر المخلوق لم يشكر الخالق»

از استاد راهنمای فرهیخته و فرزانه جناب آقای دکتر صادق حضرتی که همواره در طول این تحقیق با نظرات علمی و ارزشمندشان اینجانب را یاری نموده، صمیمانه سپاسگذاری می‌نمایم.

از استاد مشاور جناب آقای مهندس مهدی فضل‌زاده که با کرامتی چون خورشید، سرزمین دل را روشنی بخشیدند و گلشن سرای علم و دانش را با راهنمایی‌های کارساز و سازنده باور ساختند، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از کارشناس محترم آزمایشگاه سرکار خانم مهندس صادقی و همچنین از جناب آقای مهندس یوسف پورعشق که از نظرات ایشان در طول انجام پایان‌نامه بهره‌مند گردیدم، کمال امتنان را دارم.

در پایان بر خود لازم می‌دانم تا از اساتید محترم رشته مهندسی بهداشت محیط جناب آقای دکتر امیر حسین محوی، دکتر مرتضی عالی‌قدری، دکتر ابراهیم فتائی، دکتر سید احمد مختاری، دکتر کوروش رحمانی و نیز از سایر اساتید و کارشناسان بزرگوار گروه مهندسی بهداشت محیط و حرفه‌ای که همواره مرا در طول دوران تحصیل یاری نمودند بی‌نهایت قدردانم

بررسی کارایی ازن زنی کاتالیزوری برای حذف هیومیک اسید از محلول‌های آبی در حضور خاک سبز و قرمز محلی

چکیده

زمینه و هدف: تری‌هالومتان‌ها و هالواستیک‌اسیدها در نتیجه کلریناسیون آب‌هایی که دارای مواد آلی محلول می‌باشند تشکیل شده و مخاطرات بهداشتی بالقوه در پی دارد، بنابراین حذف هیومیک اسید به عنوان شاخص‌ترین ماده آلی محلول در آب‌های طبیعی ضرورت دارد. هدف از مطالعه حاضر ارزیابی کارایی فرایند ازن‌زنی کاتالیزوری برای حذف هیومیک اسید از محلول-های آبی در حضور خاک سبز محلی می‌باشد.

مواد و روش‌ها: خاک سبز و قرمز از منطقه سرچم اردبیل جمع‌آوری و پس از آماده‌سازی به عنوان کاتالیزور استفاده گردید. متغیرهای مورد مطالعه در این تحقیق شامل pH اولیه محلول (۱۱، ۸، ۶، ۴، ۲)، دوز کاتالیزور (۱، ۰/۷۵، ۰/۵، ۰/۲۵ گرم در لیتر)، زمان واکنش (۳۰-۲۵-۲۰-۱۵-۱۰-۵ دقیقه) و غلظت اولیه آلاینده (۱۰۰، ۵۰، ۲۵، ۱۰، ۵ میلی‌گرم در لیتر) مورد بررسی قرار گرفتند. از یک ازن ژنراتور با ظرفیت تولید ۵ gtr/h و با منبع تغذیه اکسیژن جهت ازن‌زنی ساده و کاتالیزوری استفاده گردید.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که با افزایش زمان تماس، pH و دوز کاتالیزور (دوز بهینه ۱ gtr/l بدست آمد) و هم چنین با کاهش غلظت اولیه هیومیک اسید، کارایی فرایند COP افزایش می‌یابد. بطوریکه در فرایند COP تجزیه اسید هیومیک در شرایط pH طبیعی و در غلظت ۱۰ mg/l در حضور مونت موریلونیت سبز و مونت موریلونیت قرمز به ترتیب در زمان‌های ۱۵ و ۲۰ دقیقه به ۱۰۰٪ رسید. نتایج حاصل از بررسی عوامل مداخله‌گر نیترات، کلرور، سولفات و کربنات نشان داد که حضور این عوامل در غلظت‌های بالا تأثیر بسیار اندکی در کاهش راندمان فرایند ازن زنی کاتالیزوری در مقایسه با ازن زنی متداول دارد.

نتیجه‌گیری: نتایج این مطالعه نشان داد که مونت موریلونیت سبز و قرمز کارایی فرایند COP را به میزان بسیار بالایی افزایش می‌دهند. بنابراین با توجه به قیمت ارزان و در دسترس بودن می‌توان به عنوان کاتالیزور جهت حذف اسید هیومیک در فرایند COP و یا سایر فرایندهای مشابه استفاده نمود.

واژگان کلیدی: ازن‌زنی کاتالیزوری، هیومیک اسید، خاک مونت موریلونیت سبز و قرمز، اکسیداسیون پیشرفته

فهرست مطالب

فصل اول کلیات و پیشینه تحقیق

۱-۱- مقدمه	۲
۲-۱- بیان مسئله	۳
۳-۱- منابع، ترکیب و ساختار ترکیبات آلی طبیعی	۵
۱-۳-۱- مواد آلی طبیعی اتوچتونوس	۵
۲-۳-۱- مواد آلی طبیعی آلوچتونوس	۶
۴-۱- مشخصات هیومیک اسید	۶
۵-۱- ویژگی‌های هیومیک اسید	۸
۱-۵-۱- حلالیت و وابستگی به pH	۸
۲-۵-۱- ویژگی‌های آمفیفیلک	۹
۳-۵-۱- ترکیب با کاتیونهای فلزی	۱۰
۶-۱- روش‌های حذف ترکیبات آلی طبیعی از آب	۱۱
۱-۶-۱- حذف ترکیبات آلی طبیعی توسط انعقاد شیمیایی و ته‌نشینی	۱۲
۲-۶-۱- حذف ترکیبات آلی طبیعی توسط جذب سطحی	۱۲
۳-۵-۱- حذف ترکیبات آلی طبیعی توسط تبادل یون	۱۲
۴-۵-۱- حذف ترکیبات آلی طبیعی توسط غشاء	۱۲
۵-۶-۱- فتولیز	۱۳
۶-۶-۱- تجزیه بیولوژیکی	۱۳
۷-۶-۱- تابش فرابنفش	۱۳
۸-۶-۱- ازناسیون	۱۳
۷-۱- تصفیه آب با فرایندهای ازن زنی	۱۴
۱-۷-۱- خصوصیات فیزیکی و شیمیایی ازن	۱۵
۲-۷-۱- مکانیسم تجزیه و واکنش ازن	۱۶

۱۸.....	۳-۷-۱- مکانیسم واکنش ازن در آبهای دارای مواد آلی طبیعی
۲۰.....	۴-۷-۱- مخاطرات استفاده از ازن در آب
۲۱.....	۵-۷-۱- تولید ازن
۲۲.....	۱-۵-۷-۱- تولید ازن به روش تخلیه کرونا
۲۳.....	۲-۵-۷-۱- تولید ازن به روش فتوشیمیایی
۲۴.....	۳-۵-۷-۱- تولید ازن با استفاده از الکترولیت
۲۴.....	۴-۵-۷-۱- تولید ازن از طریق رادیوشیمی
۲۴.....	۵-۵-۷-۱- آماده‌سازی گاز ورودی به ازن ژنراتور
۲۵.....	۶-۵-۷-۱- سیستم‌های تخریب گاز خروجی از راکتور
۲۵.....	۸-۱- فرایندهای اکسیداسیون پیشرفته
۲۷.....	۱-۸-۱- ازن زنی کاتالیزوری
۲۸.....	۲-۸-۱- استفاده از خاک مونت موریلونیت سبز و قرمز محلی در فرایند ازن زنی کاتالیزوری غیر همگن
۲۸.....	۱-۲-۸-۱- اهمیت رنگ خاک
۳۱.....	۲-۲-۸-۱- دلایل استفاده از خاک مونت موریلونیت در فرایند ازن زنی کاتالیزوری
۳۱.....	۹-۱- بررسی متون
۳۱.....	۱-۹-۱- مقدمه
۳۲.....	۲-۹-۱- مطالعات انجام گرفته در ایران
۳۴.....	۳-۹-۱- مطالعات جهان
۴۱.....	۱۰-۱- اهداف و فرضیات
۴۱.....	۱-۱۰-۱- هدف کلی
۴۱.....	۲-۱۰-۱- اهداف ویژه
۴۲.....	۳-۱۰-۱- اهداف کاربردی
۴۲.....	۴-۱۰-۱- فرضیات تحقیق
۴۳.....	فصل دوم مواد و روش‌ها
۴۴.....	۱-۲- مقدمه

۴۴	۲-۲- طرح کلی تحقیق.....
۴۴	۲-۲-۱- بررسی منابع علمی و تدوین متغیرها.....
۴۴	۲-۲-۲- جامعه آماری، روش نمونه گیری و حجم نمونه.....
۴۵	۲-۲-۳- روش گردآوری اطلاعات.....
۴۵	۲-۳- مشخصات سیستم‌های آزمایشی مورد استفاده در این پژوهش.....
۴۶	۲-۳-۱- منبع اکسیژن.....
۴۷	۲-۳-۲- راکتور تزریق ازن.....
۴۷	۲-۳-۳- ژنراتور تولید ازن.....
۴۸	۲-۳-۴- گازشوی‌های حاوی محلول یدید پتاسیم.....
۴۹	۲-۴- روش انجام آزمایشات.....
۴۹	۲-۴-۱- آماده سازی کاتالیزور.....
۴۹	۲-۴-۲- اندازه گیری pH نقطه صفر (pH_{ZPC}).....
۵۰	۲-۴-۳- تعیین ظرفیت دستگاه ازن ژنراتور.....
۵۰	۲-۴-۳-۱- مواد و معرفهای مورد نیاز.....
۵۱	۲-۴-۳-۲- روش انجام آزمایش.....
۵۲	۲-۴-۴- تعیین مشخصات کاتالیزورهای مورد استفاده.....
۵۲	۲-۴-۴-۱- روش BET.....
۵۳	۲-۴-۴-۲- روش طیف‌سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF).....
۵۳	۲-۴-۴-۳- روش FTIR.....
۵۳	۲-۴-۴-۴- روش پراش اشعه ایکس (XRD).....
۵۴	۲-۴-۴-۵- میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM.....
۵۶	۲-۵- آزمایشات مربوط به فرایند ازن زنی کاتالیزوری و ازن زنی ساده.....
۵۶	۲-۵-۱- اندازه گیری غلظت هیومیک اسید.....
۵۶	۲-۵-۲- بررسی تأثیر pH در فرایند ازن زنی کاتالیزوری و ازن زنی ساده.....
۵۷	۲-۵-۳- بررسی تأثیر دوز کاتالیزور در فرایند ازن زنی کاتالیزوری.....

۵۷.....	۲-۵-۴- بررسی غلظت اولیه هیومیک اسید در کارایی فرایند ازن زنی ساده و کاتالیزوری (غلظت-زمان)
۵۷.....	۲-۵-۵- بررسی کارایی فرایند حذف هیومیک اسید در حضور عوامل مداخله گر
۵۸.....	۲-۵-۶- آزمایش COD به روش تقطیر باز
۵۸.....	۲-۵-۶-۱- مواد مورد نیاز برای انجام آزمایش COD
۵۹.....	۲-۵-۶-۲- روش انجام آزمایش
۶۱	فصل سوم نتایج
۶۲	۳-۲- مشخصات خاک مونت موریلونیت سبز و قرمز
۶۲.....	۳-۲-۱- نتایج آنالیز XRD
۶۲.....	۳-۲-۲- نتایج آنالیز FTIR
۶۵.....	۳-۲-۳- نتایج آنالیز SEM
۶۷.....	۳-۲-۴- نتایج حاصل از آنالیز XRF
۶۷.....	۳-۲-۵- نتایج آنالیز BET
۶۸	۳-۳- ظرفیت دستگاه ازن ژنراتور
۶۸	۳-۴- pH نقطه صفر کاتالیزور
۷۰.....	۳-۵- منحنی کالیراسیون دستگاه اسپکتروفوتومتر
۷۰	۳-۶- تأثیر pH اولیه محلول در کارایی فرایند ازن زنی ساده و کاتالیزوری
۷۱	۳-۷- تأثیر دوز کاتالیست
۷۲	۳-۸- تأثیر غلظت اولیه و زمان واکنش در حذف هیومیک اسید
۷۴	۳-۹- نتایج بررسی تأثیر عوامل مداخله گر در کارایی فرایند SOP و COP
۷۵	۳-۱۰- روند تغییرات COD در فرایند ازن زنی ساده و کاتالیزوری
۷۶.....	فصل چهارم بحث و نتیجه گیری
۷۷	۴-۱- مقدمه
۷۷	۴-۲- بررسی خصوصیات شیمیایی کاتالیزور
۷۸	۴-۳- مکانیسم تجزیه ازن در حضور کاتالیزور
۸۱	۴-۴- تأثیر pH محلول در حذف هیومیک اسید

۸۵تأثیر دوز کاتالیزور در فرایند COP
۸۶تأثیر غلظت اولیه هیومیک اسید و زمان واکنش بروی فرایند COP
۸۸تأثیر عوامل مداخله گر در فرایند ازن زنی کاتالیزوری
۸۹روند تغییرات COD در فرایند COP
۹۰نتیجه گیری
۹۲پیشنهادهات
۹۳مراجع

فهرست اشکال، جداول و نمودارها

شکل (۱-۱) ساختار هیومیک اسید	۷
جدول ۱-۱) عناصر و ترکیب شیمیایی تشکیل دهنده هیومیک اسید با منشأهای متفاوت	۸
شکل (۲-۱) نحوه تشکیل کمپلکس با فلزات توسط مولکول هیومیک اسید	۱۱
جدول (۲-۱) مقایسه پتانسیل اکسیداسیون اکسید کننده های مختلف	۱۶
شکل (۳-۱) مکانیسم تجزیه ازن در آب طبیعی	۱۷
شکل (۱-۵) مدل SBH مکانیسم تجزیه ازن در آب های طبیعی	۲۰
شکل (۴-۱) شماتیک سل های عامل ایجاد پدیده کرونا	۲۳
شکل (۴-۱) کتابچه رنگی مانسل برای تعیین رنگ خاک	۳۰
جدول ۲-۱) تعداد کل نمونه ها با توجه به متغیرهای مورد مطالعه با در نظر گرفتن تکرار آزمایش جهت اطمینان از صحت و دقت نتایج	۴۵
شکل (۱-۲) طرح شماتیک پایلوت ازن زنی	۴۶
شکل (۲-۲) تصویر پایلوت سیستم ازن زنی	۴۶
شکل (۳-۲) ازن ژنراتور مورد استفاده جهت تزریق ازن	۴۷
جدول ۲-۲) مشخصات ازن ژنراتور مورد استفاده در فرایند ازن زنی	۴۸
شکل (۴-۲) تصویر گازشوی های مورد استفاده جهت سنجش ظرفیت ازن ژنراتور	۴۸
شکل (۵-۲) تصویر کاتالیزورهای مورد استفاده	۴۹
شکل (۶-۲) نمودار شدت اشعه ایکس بازتابیده شده از یک نمونه	۵۴
شکل (۷-۲) شماتیک عملکرد میکروسکوپ الکترونی روبشی	۵۵
نمودار (۱-۳) آنالیز تکنیک پراش پرتو ایکس برای مونت موریلونیت سبز	۶۳
نمودار (۲-۳) آنالیز تکنیک پراش پرتو ایکس برای مونت مویلونیت قرمز	۶۳
نمودار (۳-۳) آنالیز FTIR مونت موریلونیت سبز	۶۴
نمودار (۴-۳) آنالیز FTIR مونت موریلونیت قرمز	۶۴
جدول ۱-۳) جایگاه باندهای گروه های عاملی موجود در سطح خاک مونت موریلونیت سبز بر اساس نتایج حاصل از آنالیز FTIR	۶۵

شکل ۳-۱) نتایج آنالیز SEM برای مونت موریلونیت سبز	۶۶
شکل ۳-۲) نتایج آنالیز SEM برای خاک قرمز	۶۶
جدول ۳-۲) نتایج آنالیز XRF برای خاک سبز و قرمز	۶۷
جدول ۳-۳) نتایج آنالیز BET مونت موریلونیت سبز	۶۷
جدول ۳-۴) نتایج تعیین ظرفیت ازن ژنراتور	۶۸
نمودار ۳-۵) pH نقطه صفر خاک مونت موریلونیت قرمز	۶۹
نمودار ۳-۶) pH نقطه صفر خاک مونت موریلونیت سبز	۶۹
نمودار ۳-۷) منحنی کالیبراسیون دستگاه اسپکتروفتومتر جهت سنجش هیومیک اسید	۷۰
نمودار ۳-۸) مقایسه تأثیر pH اولیه محلول بر کارایی فرایند ازن زنی متداول و ازن زنی کاتالیزوری	۷۱
نمودار ۳-۹) تأثیر دوز کاتالیست در فرایند ازن زنی کاتالیزوری	۷۲
نمودار ۳-۱۰) تأثیر غلظت اولیه هیومیک اسید و زمان واکنش در کارایی فرایند ازن زنی متداول	۷۳
نمودار ۳-۱۱) تأثیر غلظت اولیه هیومیک اسید و زمان واکنش در کارایی فرایند ازن زنی کاتالیزوری در حضور مونت موریلونیت سبز	۷۳
نمودار ۳-۱۲) تأثیر غلظت اولیه هیومیک اسید و زمان واکنش در کارایی فرایند ازن زنی کاتالیزوری در حضور مونت موریلونیت قرمز	۷۴
نمودار ۳-۱۳) درصد معدنی سازی فرایند ازن زنی ساده و کاتالیزوری	۷۵
شکل ۴-۱) ساختار رزونانسی مولکول ازن	۸۰
شکل ۴-۳) تغییرات ساختاری هیومیک اسید در شرایط مختلف pH	۸۴

لیست علائم اختصاری

NOMs: Natural Organic Matters

DBPs: Disinfection By Products

THMs: Trihalomethane

HAAs: Haloacetic Acids

MCL: Maximum Contaminant Level

SOP: Simple Ozonation Process

AOP: Advanced Oxidation Process

COP: Catalytic Ozonation Process

EFB: Empty Fruit Buanch

OSD: Ozone Self Decomposition

SBH: Staehelin, Buhler, Hoigne

PAH: Polycyclic Aromatic Hydrocarbon

COD: Chemical Oxygen Demand

SEM: Scanning Electron Microscope

BET: Brunauer–Emmett–Teller

XRD: X-Ray Diffraction

XRF: X-Ray Fluorescence

FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy